

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents
United States Patent and Trademark
Office
Box PCT
Washington, D.C.20231
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 14 August 2000 (14.08.00)	
International application No. PCT/EP99/10112	Applicant's or agent's file reference Le A 33 449-WO BW
International filing date (day/month/year) 20 December 1999 (20.12.99)	Priority date (day/month/year) 24 December 1998 (24.12.98)
Applicant REIHS, Karsten et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

07 June 2000 (07.06.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:2. The election ☒ was☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Claudio Borton
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone No.: (41-22) 338.83.38

THIS PAGE BLANK (USPTO)

09/857210

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

WOLFF, Felix
Kutzenberger & Wolff
Theodor-Heuss-Ring 23
50668 Köln
ALLEMAGNE

Date of mailing (day/month/year) 09 August 2001 (09.08.01)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference Le A 33 449-WO BW	
International application No. PCT/EP99/10112	International filing date (day/month/year) 20 December 1999 (20.12.99)

1. The following indications appeared on record concerning:									
<input type="checkbox"/> the applicant	<input type="checkbox"/> the inventor <input checked="" type="checkbox"/> the agent <input type="checkbox"/> the common representative								
Name and Address BAYER AKTIENGESELLSCHAFT D-51368 Leverkusen Germany	<table border="1"> <tr> <td>State of Nationality</td> <td>State of Residence</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Telephone No. 0214 30 71166</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Facsimile No. 0214 30534 82</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Teleprinter No.</td> </tr> </table>	State of Nationality	State of Residence	Telephone No. 0214 30 71166		Facsimile No. 0214 30534 82		Teleprinter No.	
State of Nationality	State of Residence								
Telephone No. 0214 30 71166									
Facsimile No. 0214 30534 82									
Teleprinter No.									
2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:									
<input checked="" type="checkbox"/> the person <input checked="" type="checkbox"/> the name <input checked="" type="checkbox"/> the address <input type="checkbox"/> the nationality <input type="checkbox"/> the residence									
Name and Address WOLFF, Felix Kutzenberger & Wolff Theodor-Heuss-Ring 23 50668 Köln Germany	<table border="1"> <tr> <td>State of Nationality</td> <td>State of Residence</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Telephone No. 0221 973 111 0</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Facsimile No. 0221 973 111 10</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Teleprinter No.</td> </tr> </table>	State of Nationality	State of Residence	Telephone No. 0221 973 111 0		Facsimile No. 0221 973 111 10		Teleprinter No.	
State of Nationality	State of Residence								
Telephone No. 0221 973 111 0									
Facsimile No. 0221 973 111 10									
Teleprinter No.									
3. Further observations, if necessary:									
4. A copy of this notification has been sent to:									
<input checked="" type="checkbox"/> the receiving Office	<input type="checkbox"/> the designated Offices concerned								
<input type="checkbox"/> the International Searching Authority	<input checked="" type="checkbox"/> the elected Offices concerned								
<input type="checkbox"/> the International Preliminary Examining Authority	<input type="checkbox"/> other:								

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer G. Bähr
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone No.: (41-22) 338.83.38

THIS PAGE BLANK (USPTO)

TENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
D-51368 Leverkusen
ALLEMAGNE

Date of mailing (day/month/year) 14 February 2000 (14.02.00)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference Le A 33 449-WO BW	
International application No. PCT/EP99/10112	International filing date (day/month/year) 20 December 1999 (20.12.99)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 24 December 1998 (24.12.98)
Applicant BAYER AKTIENGESELLSCHAFT et al	

1. The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
3. An **asterisk(*)** appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
4. The **letters "NR"** appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
24 Dec 1998 (24.12.98)	198 60 140.9	DE	01 Febr 2000 (01.02.00)

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Aino Metcalfe

Telephone No. (41-22) 338.83.38

THIS PAGE BLANK (USP10)

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : B05D 5/08		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/38845
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 6. Juli 2000 (06.07.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/10112		(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 20. Dezember 1999 (20.12.99)			
(30) Prioritätsdaten: 198 60 140.9 24. Dezember 1998 (24.12.98) DE			
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): REIHS , Karsten [DE/DE]; Suevenstrasse 9, D-50679 Köln (DE). DUFF, Daniel-Gordon [GB/DE]; Alte Landstrasse 140, D-51373 Leverkusen (DE). GONZALEZ-BLANCO , Juan [ES/DE]; Kerpener Strasse 1a, D-50937 Köln (DE). KÖHLER , Burkhard [DE/DE]; Wiesdorfer Platz 10, D-51373 Leverkusen (DE).			
(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).		Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.	
(54) Title: METHOD FOR PRODUCING AN ULTRAPHOBIC SURFACE BY SAND BLASTING			
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER ULTRAPHOBEN OBERFLÄCHE DURCH SANDSTRAHLEN			
(57) Abstract <p>The invention relates to a method for producing an ultraphobic surface on metal, glass, ceramics, or plastic or on a composite which is comprised of metal and plastic and which is used as supporting material. The invention also relates to the surface obtained by using said method, and to the use of the surface. According to the method, the surface of the supporting material is roughened using a fluid jet containing solid blasting abrasives, is optionally coated with a bonding agent layer, and is subsequently provided with a hydrophobic coating.</p>			
(57) Zusammenfassung <p>Es wird ein Verfahren zur Herstellung einer ultraphoben Oberflächen auf Metall, Glas, Keramik oder Kunststoff oder einem Verbund aus Metall und Kunststoff als Trägermaterial sowie die danach erhaltene Oberfläche und ihre Verwendung beschrieben. Bei dem Verfahren wird die Oberfläche des Trägermaterials mit einem feste Strahlmittel enthaltenden Fluidstrahl aufgeraut, gegebenenfalls mit einer Haftvermittlerschicht beschichtet und anschließend mit einem hydrophoben Überzug versehen.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren zur Herstellung einer ultraphoben Oberfläche durch Sandstrahlen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer ultraphoben Oberfläche auf Metall, Glas, Keramik oder Kunststoff oder einem Verbund aus Metall und Kunststoff als Trägermaterial sowie die danach erhaltene Oberfläche und ihre Verwendung beschrieben. Bei dem Verfahren wird die Oberfläche des Trägermaterials mit einem feste Strahlmittel enthaltenden Fluidstrahl aufgerauht, gegebenenfalls mit einer Haftvermittlerschicht beschichtet und anschließend mit einem hydrophoben Überzug versehen.

Ultraphobe Oberflächen zeichnen sich dadurch aus, dass der Kontaktwinkel eines Tropfens einer Flüssigkeit, in der Regel Wasser, der auf der Oberfläche liegt, deutlich mehr als 90° beträgt und dass der Abrollwinkel 10° nicht überschreitet. Ultraphobe Oberflächen mit einem Randwinkel $> 150^\circ$ und dem o.g. Abrollwinkel haben einen sehr hohen technischen Nutzen, weil sie z.B. mit Wasser aber auch mit Öl nicht benetzbar sind, Schmutzpartikel an diesen Oberflächen nur sehr schlecht anhaften und diese Oberflächen selbstreinigend sind. Unter Selbstreinigung wird hier die Fähigkeit der Oberfläche verstanden, der Oberfläche anhaftende Schmutz- oder Staubpartikel leicht an Flüssigkeiten abzugeben, die die Oberfläche überströmen.

Es hat deshalb nicht an Versuchen gefehlt, solche ultraphoben Oberflächen zur Verfügung zu stellen. So wird in der EP 476 510 A1 ein Verfahren zur Herstellung einer ultraphoben Oberfläche offenbart, bei dem ein Metalloxidfilm auf eine Glasfläche aufgebracht und dann unter Verwendung eines Ar-Plasmas geätzt wird. Die mit diesem Verfahren hergestellten Oberflächen haben jedoch den Nachteil, dass der Kontaktwinkel eines Tropfens, der auf der Oberfläche liegt, weniger als 150° beträgt.

Auch in der US 5 693 236 werden mehrere Verfahren zur Herstellung von ultraphoben Oberflächen gelehrt, bei denen Zinkoxid Mikronadeln mit einem Bindemittel auf eine Oberfläche gebracht werden und anschließend auf unterschiedliche Art (z.B.

durch Plasmabehandlung) teilweise freigelegt werden. Die so strukturierte Oberfläche wird anschließend mit einem wasserabweisenden Mittel beschichtet. Auf diese Weise strukturierte Oberflächen weisen jedoch ebenfalls nur Kontaktwinkel um bis 150° auf.

Es stellt sich deshalb die Aufgabe, ultraphobe Oberflächen und ein Verfahren zu ihrer Herstellung zur Verfügung zu stellen, die einen Kontaktwinkel $\geq 150^\circ$, sowie bevorzugt einen Abrollwinkel $\leq 10^\circ$ aufweisen.

Als Abrollwinkel wird hier der Neigungswinkel einer grundsätzlich planaren aber strukturierten Oberfläche gegen die Horizontale verstanden, bei dem ein stehender Wassertropfen des Volumens $10\mu\text{l}$ aufgrund der Schwerkraft bewegt wird, wenn die Oberfläche geneigt wird.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die Bereitstellung eines Verfahrens, das Gegenstand der Erfindung ist, zur Herstellung einer ultraphoben Oberfläche auf Metall, Glas, Keramik oder Kunststoff oder einem Verbund aus Metall und Kunststoff als Trägermaterial gelöst, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche des Trägermaterials mit einem feste Strahlmittel enthaltenden Fluidstrahl intensiv über einen längeren Zeitraum aufgeraut wird, wobei das Strahlmittel eine Korngröße $< 200\text{ }\mu\text{m}$ aufweist, gegebenenfalls mit einer Haftvermittlerschicht beschichtet und anschließend mit einem hydrophoben, insbesondere einem oleophoben Überzug versehen wird.

Als Substrat im Sinne der Erfindung ist jeder Kunststoff, jedes Metall, sowie ein Verbund aus Metall und Kunststoff einsetzbar. Weitere einsetzbare Substrate (Trägermaterial) sind Keramik oder mit einem Keramiküberzug versehene beliebige Materialien, steinartige Oberflächen, sowie Glas. Das Substrat kann eine beliebige Form aufweisen.

Der Fluidstrahl kann durch beliebige Flüssigkeiten, insbesondere Wasser oder beliebige Gase, insbesondere Luft gebildet werden.

Als festes Strahlmittel kann jede dem Fachmann geläufige körnige Substanz mit hoher Härte als Zusatz zum Fluidstrahl eingesetzt werden. Vorzugsweise hat das Strahlmittel jedoch eine mittlere Korngröße $< 130 \mu\text{m}$.

Die Korngröße des Strahlmittels beträgt bevorzugt mindestens $2 \mu\text{m}$, besonders bevorzugt mindestens $5 \mu\text{m}$, ganz besonders bevorzugt mindestens $20 \mu\text{m}$.

Die mit dem Sandstrahlen erzeugten Strukturen in der Oberfläche des Trägermaterials weisen Unebenheiten in der Größenordnung von $2 \mu\text{m}$ bis $500 \mu\text{m}$, insbesondere von $5 \mu\text{m}$ bis $200 \mu\text{m}$ auf.

Überraschenderweise wird der Effekt der ultraphoben Eigenschaften der behandelten Oberflächen durch den teilweisen Einbau des Strahlmittels in die Oberfläche des Trägermaterial mit bedingt.

Ebenfalls bevorzugt ist das Strahlmittel ein Metalloxidpulver, insbesondere Korund, ganz besonders bevorzugt ein rohes, d.h. unbenutztes Korund mit scharfkantigen Partikeln.

Das Substrat wird vorzugsweise mit einem Strahlgerät, das einen Fluidstrahl erzeugt und in dem Fluid und Strahlmittel gemischt werden gleichmäßig durch rasterförmiges Führen einer Strahldüse über die Substratoberfläche aufgeraut.

Vorzugsweise beträgt der Strahldruck 3 bis 7 bar und der Abstand der Strahldüse von der Substratoberfläche 1 bis 3 cm bei einem Düsendurchmesser von z.B. 1 bis 2 mm. Die Behandlungsdauer beträgt dabei insbesondere etwa 0,1 bis 10 min für eine Fläche von 1 cm^2 .

Nach dem Sandstrahlen werden die so erhaltenen Oberflächen mit einem hydrophoben oder insbesondere oleophoben Überzug versehen.

Ein hydrophobes Material im Sinne der Erfindung ist ein Material, das auf einer ebenen nicht strukturierten Oberfläche einen Randwinkel bezogen auf Wasser von größer als 90° zeigt.

Ein oleophobes Material im Sinne der Erfindung ist ein Material, das auf einer ebenen nicht strukturierten Oberfläche einen Randwinkel bezogen auf langkettige n-Alkane, wie n-Decan von größer als 90° zeigt.

Bevorzugt weist die ultraphobe Oberfläche eine Beschichtung mit einem hydrophoben Phobierungshilfsstoff, insbesondere einer anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionischen, grenzflächenaktiven Verbindung auf. Geeignet sind monomere oder polymere Verbindungen mit einer funktionellen Gruppe, die eine Haftvermittlung zum Substrat herstellt und einen hydrophoben Rest aufweist. Als hydrophobe Reste kommen Alkylreste, fluorierte Alkylreste oder Siloxangruppen in Frage.

Als Phobierungshilfsmittel sind grenzflächenaktive Verbindungen mit beliebiger Molmasse anzusehen. Bei diesen Verbindungen handelt es sich bevorzugt um kationische, anionische, amphotere oder nicht-ionische grenzflächenaktive Verbindungen, wie sie z.B. im Verzeichnis "Surfactants Europa, A Dictionary of Surface Active Agents available in Europe, Edited by Gordon L. Hollis, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1995 aufgeführt werden.

Als anionische Phobierungshilfsmittel sind beispielsweise zu nennen: Alkylsulfate, Ethersulfate, Ethercarboxylate, Phosphatester, Sulfosuccinate, Sulfosuccinatamide, Paraffinsulfonate, Olefinsulfonate, Sarcosinate, Isothionate, Taurate und Lingnische Verbindungen.

Als kationische Phobierungshilfsmittel sind beispielsweise quarternäre Alkylammoniumverbindungen und Imidazole zu nennen

Amphotere Phobierungshilfsmittel sind zum Beispiel Betaine, Glycinate, Propionate und Imidazole.

Nichtionische Phobierungshilfsmittel sind beispielsweise: Alkoxyate, Alkyloamide, Ester, Aminoxide und Alkypolyglykoside. Weiterhin kommen in Frage: Umsetzungsprodukte von Alkylenoxiden mit alkylierbaren Verbindungen, wie z. B. Fettalkoholen, Fettaminen, Fettsäuren, Phenolen, Alkylphenolen, Arylalkylphenolen, wie Styrol-Phenol-Kondensate, Carbonsäureamiden und Harzsäuren.

Bei den monomolekularen Phobierungshilfsmittel sind solche bevorzugt bei denen 1 bis 100 %, besonders bevorzugt 60 bis 95 % der Wasserstoffatome durch Fluoratome substituiert sind. Beispielhaft seien perfluoriertes Alkylsulfat, perfluorierte Alkylsulfonate, perfluorierte Alkylphosphonate, perfluorierte Alkylphosphinate und perfluorierte Carbonsäuren genannt.

Bevorzugt werden als polymere Phobierungshilfsmittel zur hydrophoben Beschichtung oder als polymeres hydrophobes Material für die Oberfläche Verbindungen mit einer Molmasse $M_w > 500$ bis 1.000.000, bevorzugt 1.000 bis 500.000 und besonders bevorzugt 1500 bis 20.000 eingesetzt. Diese polymeren Phobierungshilfsmittel können nichtionische, anionische, kationische oder amphotere Verbindungen sein. Die polymeren Phobierungshilfsmittel können Gruppen enthalten, die eine Haftvermittlung zum Substrat bewirken und/oder Gruppen enthalten, die selbstvernetzend sind oder mit einem externen Härtner vernetzt werden können. Ferner können diese polymeren Phobierungshilfsmittel Homo- und Copolymerisate, Pfpf- und Pfpfcopolymerisate sowie statistische Copolymere sein.

Die polymeren Phobierungshilfsmittel enthalten vorzugsweise Alkylgruppen,

perfluorierte Alkylgruppen oder Siloxangruppen, (z.B. $\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{R} \\ | \quad | \\ \text{---Si---O---Si---} \\ | \quad | \\ \text{R} \quad \text{R} \end{array}$ Einheiten

mit R = C₁-C₄-Alkyl, vorzugsweise Methyl).

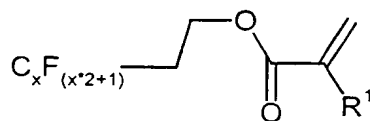
Besonders bevorzugte polymere Phobierungshilfsmittel sind solche vom Typ AB-, BAB- und ABC-Blockpolymere. In den AB- oder BAB-Blockpolymeren ist das A-Segment ein hydrophiles Homopolymer oder Copolymer, und der B-Block ein hydrophobes Homopolymer oder Copolymer oder ein Salz davon.

Besonders bevorzugt sind auch anionische, polymere Phobierungshilfsmittel, insbesondere Kondensationsprodukte von aromatischen Sulfonsäuren mit Formaldehyd und Alkyl-naphthalinsulfonsäuren oder aus Formaldehyd, Naphthalinsulfonsäuren und/oder Benzolsulfonsäuren, Kondensationsprodukte aus gegebenenfalls substituiertem Phenol mit Formaldehyd und Natriumbisulfit.

Weiterhin bevorzugt sind Kondensationsprodukte, die durch Umsetzung von Naphtholen mit Alkanolen, Anlagerungen von Alkylenoxid und mindestens teilweiser Überführung der terminalen Hydroxygruppen in Sulfogruppen oder Halbestern der Maleinsäure und Phthalsäure oder Bernsteinsäure erhältlich sind.

In einer anderen bevorzugten Ausführung ist das Phobierungshilfsmittel aus der Gruppe der Sulfobernsteinsäureester sowie Alkylbenzolsulfonate. Weiterhin bevorzugt sind sulfatierte, alkoxylierte Fettsäuren oder deren Salze. Als alkoxylierte Fettsäurealkohole werden insbesondere solche mit 5 bis 120, mit 6 bis 60, ganz besonders bevorzugt mit 7 bis 30 Ethylenoxideinheiten versehene C₆-C₂₂-Fettsäurealkohole, die gesättigt oder ungesättigt sind, insbesondere Stearylalkohol, verstanden. Die sulfatierten alkoxylierten Fettsäurealkohole liegen vorzugsweise als Salz, insbesondere als Alkali- oder Aminsalze, vorzugsweise als Diethylaminsalz vor.

Hydrophobe Monomere, die zur Herstellung der polymeren Phobierungshilfsmittel eingesetzt werden, sind Verbindungen der Formel



wobei x eine natürliche Zahl von 6 bis 12 und

R¹ Wasserstoff oder Methyl ist, Stearylmethacrylat oder Behenylmethacrylat.

Monomere, die zur Einführung der Haftvermittlergruppe zum Substrat eingesetzt werden, sind z.B. Vinylphosphonsäure, Mono(hydroxyethylmethacrylat)phosphat, Vinylphenylphosphonsäure, Trimethoxyvinylsilan, Trimethoxysilylpropylmethacrylat, Vinylsilatran, Diethylaminoethylmethacrylat, Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäureanhydrid oder Maleinsäureanhydrid.

Monomere, die zur Einführung einer selbstvernetzenden Gruppe dienen, sind z.B. Trimethoxysilylpropylmethacrylat oder Trimethoxyvinylsilan (silanfunktionell).

Spezielle funktionelle Monomere werden eingesetzt, um eine Vernetzung der Polymerschicht zu ermöglichen.

Die Acetessigsäureestergruppe ist vernetzbar mit Di- oder Polyaminen, Di- oder Polyisocyanaten oder Di- oder Polyacrylaten (Michaeladdition). Sie sind eingeführt durch das Monomer Acetessigsäuremethacryloyloxyethylester.

Die Epoxygruppe ist vernetzbar mit Aminen oder Anhydriden. Ihre Einführung gelingt durch das Monomer Glycidylmethacrylat.

Die Isocyanatgruppe ist vernetzbar mit Di- oder Polyacetessigestern, Di- oder Polyolen, Di- oder Polyaminen oder Verbindungen mit mindestens zwei Azomethin-

gruppen. Ihre Einführung gelingt durch α,α -Dimethyl-3-isopropenyl-benzylisocyanat oder Isocyanatoethylmethacrylat.

Die Hydroxygruppe ist vernetzbar mit Di- oder Polyisocyanaten, Melaminharzen oder Harnstoffharzen. Sie kann durch Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxybutylmethacrylat, Hydroxyethylmethacrylat oder Hydroxyethylacrylat eingeführt werden.

Die Anhydridgruppe ist vernetzbar mit Di- oder Polyolen oder Di- oder Polyaminen. Ihre Einführung gelingt mit Itacon- oder Maleinsäureanhydrid.

Zur Vernetzung können auch zwei polymere Phobierungshilfsmitteln im Gemisch oder in einem Zweischichtenauftrag eingesetzt werden, die miteinander reagierende Gruppen aufweisen.

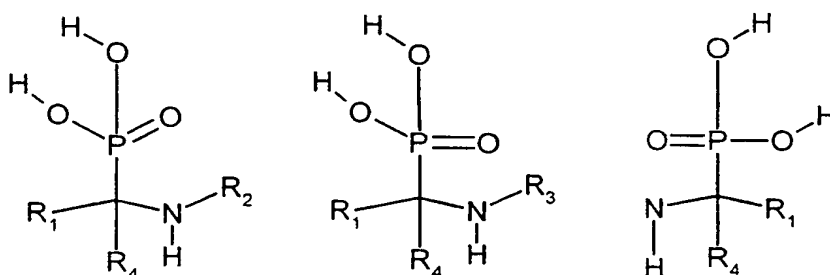
Ferner können die isocyanat-, epoxy- oder anhydridfunktionellen Polymere mit Hydroxyethylacrylat oder -methacrylat umgesetzt werden. Die resultierenden (Meth)acrylatfunktionellen Harze sind radikalisch (photochemisch, durch Elektronenstrahlen oder Radikalstarter) vernetzbar.

Den polymeren Phobierungshilfsmitteln können bei der Herstellung 0 - 50 Gew.-% von Monomeren zugesetzt werden, die weder haftvermittelnd, hydrophob oder vernetzend sind. Beispiele hierfür sind Styrol, Methylmethacrylat, Butylacrylat, Butylmethacrylat, Ethylhexylmethacrylat, Methylacrylat oder Ethylacrylat.

Die Herstellung der polymeren Phobierungshilfsmittel erfolgt vorzugsweise durch radikalische Polymerisation in Gegenwart eines Initiators (Peroxy- oder Azoverbindung) in einem Lösungsmittel. Für perfluoralkylgruppenhaltige polymere Phobierungshilfsmittel sind Ketone, wie z.B. Butanon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, bevorzugt.

Um die Haftung des hydrophoben oder oleophoben Überzugs auf dem gesandstrahlten Substrat zu verbessern, kann es vorteilhaft sein, die Oberfläche des gesandstrahlten Substrats zunächst einmal mit einer Haftvermittlerschicht zu beschichten. Zwischen der Oberfläche und dem hydrophoben oder oleophoben Überzug wird deshalb gegebenenfalls eine Haftvermittlerschicht aufgebracht. Als Haftvermittler kommt prinzipiell jede dem Fachmann geläufige Substanz in Frage, die die Bindung zwischen der Oberfläche und dem jeweiligen hydrophoben oder oleophoben Überzug erhöht. Bevorzugte Haftvermittler, z.B. für Thiole als hydrophober Überzug, sind Edelmetallschichten z.B. aus Au, Pt oder Ag oder solche aus GaAs, insbesondere aus Gold. Die Schichtdicke der Haftvermittlerschicht beträgt bevorzugt von 10 bis 100 nm.

Bevorzugte Haftvermittler für funktionelle polymere Phobierungshilfsmittel sind Vinylphosphonsäure, Mono(hydroxyethylmethacrylat)phosphat, Allylphosphonsäure, Allylamin, Maleinsäureanhydrid, Acrylsäure, Allylsulfid, Trimethoxyvinylsilan, Trimethoxysilylpropylmethacrylat, Trimethoxysilylpropylmercaptan, Glycidylloxypropoxypropyltrimethoxysilan, Diethylaminoethylmethacrylat und Aminophosphonsäuren. Bevorzugt sind Aminophosphonsäuren der Formeln



wobei

R_1 und R_4 für Wasserstoff, C_1 - C_{22} -Alkyl oder für C_6 - C_{10} -Aryl, vorzugsweise für Wasserstoff oder Phenyl,

R_3 für C_2 - C_{22} -Alkylen oder C_5 - C_{20} -Cycloalkylen und

R₂ für Wasserstoff oder C₁-C₂₂-Alkyl steht.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können ultraphobe Oberflächen hergestellt werden, bei denen der Kontaktwinkel eines Tropfens, der auf der Oberfläche liegt, $\geq 155^\circ$ beträgt. Gegenstand der Erfindung sind deshalb auch die durch das erfindungsgemäße Verfahren erhaltenen ultraphoben Oberflächen.

Diese ultraphoben Oberflächen haben unter anderem den Vorteil, dass sie selbstreinigend sind, wobei die Selbstreinigung dadurch erfolgen kann, dass die Oberfläche von Zeit zu Zeit Regen oder bewegtem Wasser ausgesetzt wird. Durch die ultraphobe Oberfläche rollen die Wassertropfen auf der Oberfläche ab und Schmutzpartikel, die auf der Oberfläche nur sehr schlecht haften, lagern sich an der Oberfläche der abrollenden Tropfen ab und werden somit von der ultraphoben Oberfläche entfernt. Diese Selbstreinigung wirkt nicht nur bei Kontakt mit Wasser sondern auch mit Öl.

Für die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Oberfläche gibt es eine Vielzahl von technischen Verwendungsmöglichkeiten. Beansprucht werden deshalb auch die folgenden Anwendungen der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten ultraphoben Oberflächen:

Mit der durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellten ultraphoben Oberfläche können Schiffsrümpfe beschichtet werden, um deren Reibungswiderstand zu reduzieren.

Dadurch, dass Wasser nicht auf der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten ultraphoben Oberfläche anhaftet, eignet sie sich als Rostschutzmittel für unedle Metalle beliebiger Art.

Des weiteren kann man Sanitäranlagen, insbesondere Toilettenschüsseln mit der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten ultraphoben Oberfläche versehen, um deren Verschmutzungsanfälligkeit zu reduzieren.

Eine weitere Anwendung der ultraphoben Oberfläche ist die Beschichtung von Oberflächen, auf denen kein Wasser anhaften soll, um Vereisung zu vermeiden. Beispielhaft seien hier die Oberflächen von Wärmetauschern z.B. in Kühlschränken oder die Oberflächen von Flugzeugen genannt.

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Oberflächen eignen sich außerdem zur Anbringung an Hausfassaden, Dächern, Denkmälern, um diese selbstreinigend zu machen.

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten ultraphobe Oberflächen eignen sich auch insbesondere zur Beschichtung von Formkörpern die lichtdurchlässig sind. Insbesondere handelt es sich dabei um lichtdurchlässige Verglasungen von Gebäuden, Fahrzeugen, Sonnenkollektoren. Dafür wird eine dünne Schicht der erfindungsgemäßen ultraphoben Oberfläche auf den Formkörper aufgedampft.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Werkstoff oder Baustoff aufweisend eine erfindungsgemäße ultraphobe Oberfläche.

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen ultraphoben Oberfläche zur reibungsvermindernden Auskleidung von Fahrzeugkarosserien, Flugzeug- oder Schiffsrümpfen.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen ultraphoben Oberfläche als selbstreinigende Beschichtung oder Beplankung von Bauten, Dächern, Fenstern, keramischem Baumaterial, z.B. für Sanitäranlagen, Haushaltsgeräte.

Gegenstand der Erfindung ist ferner die Verwendung der erfindungsgemäßen ultraphoben Oberfläche als rostschützende Beschichtung von Metallgegenständen.

Im folgenden wird das erfindungsgemäße Verfahren anhand von Beispielen erläutert.

Beispiele

Beispiel 1

Eine extrudierte Polymethylmethacrylatplatte mit einer Fläche von 10x10 mm² und einer Dicke von 3 mm wurde mit einem 3-Kammer-Strahlgerät (Typenbezeichnung: Kermo 3) der Firma Renfert GmbH, D-78245 Hilzingen gesandstrahlt. Als Strahlmittel wurde Korund der Firma Renfert eingesetzt. Als Fluid für den Fluidstrahl diente Luft. Es handelte sich um ein ungebrauchtes Strahlmittel mit einem Al₂O₃-Anteil < 99,5 Gew-% und einer mittleren Korngröße von 125 µm. Als Strahldüse wurde eine Runddüse mit einem Durchmesser von 1,2 mm der Firma Renfert verwendet. Die Polymerplatte wurde mit 5 bar Strahldruck gesandstrahlt, wobei der Abstand der Runddüse von der Polymeroberfläche 1,5 cm betrug und die Strahldüse rasterförmig über die Platte geführt wurde. Die Platte wurde 1 Minute lang behandelt. Das Substrat hatte anschließend irregulär verteilte Vertiefungen und Erhebungen der Größe von 50 bis 200 µm.

Das so behandelte Substrat wurde mit einer etwa 50 nm dicken Goldschicht durch Zerstäubung beschichtet. Dieses Beschichtungsverfahren entspricht dem Verfahren, das auch für die Präparation in der Elektronenmikroskopie üblich und bei Klaus Wetzig, Dietrich Schulze, "In situ Scanning Electron Microscopy in Material Research", Seite 36-40, Akademie Verlag, Berlin 1995 beschrieben ist. Diese Literaturstelle wird hiermit als Referenz eingeführt und ist somit als Teil der Offenbarung zu betrachten.

Schließlich wurde die Goldschicht der Probe 24 Stunden mit einigen Tropfen einer Lösung von n-Perfluoroktanthiol in α,α,α -Trifluortoluol (1 g/l) bei Raumtemperatur in einem geschlossenen Gefäß beschichtet, anschließend mit α,α,α -Trifluortoluol gespült und getrocknet.

Die Oberfläche weist für Wasser einen statischen Randwinkel von $> 160^\circ$ auf. Bei einer Neigung der Oberfläche um $< 3^\circ$ rollt ein Wassertropfen des Volumens $10\mu\text{l}$ ab.

Beispiel 2

Eine $30 \times 30 \text{ mm}^2$ große und 2 mm dicke Titanplatte wurde wie in Beispiel 1 mit einem Korund enthaltenden Fluidstrahl aufgeraut, hier wurde allerdings ein Strahlgut mit einer mittleren Korngröße von $90 \mu\text{m}$ verwendet. Diese aufgerauten Platten werden in Ethanol gereinigt und an Luft getrocknet. Anschließend werden sie für 24 h in eine 0,1 %ige Lösung phosphatfunktionelles, perfluoriertes Bindemittel (Lösungsmittel MIBK) getaucht und danach kurz in reinem MIBK geschwenkt und dann 20 h bei 120°C getrocknet.

Das Bindemittel wird folgendermaßen hergestellt:

I. Phosphonatfunktionelles, perfluoriertes Bindemittel

Man mischt 70 g perfluoriertes Acrylat (Zonyl TA-N[®]), 25 g Acetessigsäuremethacryloyloxyethylester, 5 g einer 50 %igen wässrigen Lösung von Vinylphosphonsäure, 100 g Methyl-iso-butyl-keton, 1 g Azobisisobutyronitril und 5 g eines ethoxylierten Nonylphenols (mit 20 Ethylenoxideinheiten) und lässt die Lösung in 2 Stunden in einen auf 90°C erhitzten Kolben laufen. Man gibt 3 ml Triethylamin hinzu und lässt 6 Stunden nachrühren.

Die Oberfläche weist für Wasser einen statistischen Randwinkel von $> 150^\circ$ auf. Bei einer Neigung der Oberfläche um $< 10^\circ$ rollt ein Wassertropfen des Volumens $10 \mu\text{l}$ ab.

Beispiel 3

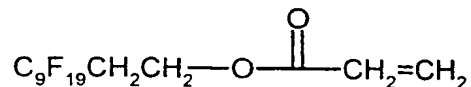
Eine 30 x 30 mm² große und 2 mm dicke Titanplatte wurde wie in Beispiel 1 mit einem Korund enthaltenden Fluidstrahl aufgeraut, hier wurde allerdings ein Strahlgut mit einer mittleren Korngröße von 90 µm verwendet. Diese aufgerauten Platten werden in Ethanol gereinigt und an Luft getrocknet. Anschließend werden sie für 24 h in eine 0,1 %ige Lösung silanfunktionelles, perfluoriertes Bindemittel (Lösungsmittel MIBK) getaucht und danach kurz in reinem MIBK geschwenkt und dann 20 h bei 120°C getrocknet.

Das Bindemittel wird folgendermaßen hergestellt:

Man erhitzt die Mischung aus 70 g perfluoriertem Acrylat, 30 g Trimethoxysilylpropylmethacrylat, 1 g Azobisisobutyronitril und 100 g Methylbutylketon 16 h auf 65°C. Dieser Lösung werden vor der Anwendung noch 0,1 Gew.-%, bezogen auf die Polymermasse Dodecylbenzolsulfonsäure, zugesetzt.

II. Silanfunktionelles, perfluoriertes Bindemittel

Das perfluorierte Acrylat ist ein Acrylat mit einem fluorierten C₆-C₁₂-Rest und einer mittleren Strukturformel entsprechend:



Die Oberfläche weist für Wasser einen statistischen Randwinkel von > 150° auf. Bei einer Neigung der Oberfläche um < 10° rollt ein Wassertropfen des Volumens 10 µl ab.

Beispiel 4

Eine 30 x 30 mm² große und 2 mm dicke Titanplatte wurde wie in Beispiel 1 mit einem Korund enthaltenden Fluidstrahl aufgerauht, hier wurde allerdings ein Strahlgut mit einer mittleren Korngröße von 90 µm verwendet. Diese aufgerauhten Platten werden in Ethanol gereinigt und an Luft getrocknet. Anschließend werden sie für 24 h in eine 0,1 %ige Lösung von Aminophosphonsäure in Butanol getaucht und danach kurz in reinem MIBK geschwenkt und dann 1 h bei 120°C getrocknet. Auf die so aufgebrachte Haftvermittlerschicht wird durch homogenes Aufsprühen mit einem Zerstäuberaufsatz für Standzylinder mit Glasschliff (Firma Görres; 2 bar N₂ Vordruck) aus ca. 20 cm Entfernung eine 0,1 %ige Lösung epoxyfunktionelles, perfluoriertes Bindemittel (Lösungsmittel MIBK) aufgebracht. Die Platte wird anschließend 20 h bei 120°C getrocknet.

Die Aminophosphonsäure wird wie folgt hergestellt:

III. Aminophosphonsäure gelöst in Butanol

Die Mischung aus 11,6 g 1,6-Diaminohexan, 212 g Benzaldehyd, 500 g Butanol und 1 g phosphoriger Säure wird 8 Stunden am Wasserabscheider für leichte Lösungsmittel gekocht. Man gibt 164 g phosphorige Säure hinzu und erhitzt 2 Stunden auf 120°C.

Das Bindemittel wird folgendermaßen hergestellt:

IV. Epoxyfunktionelles, perfluoriertes Bindemittel

Man erhitzt die Mischung aus 60 g perfluoriertem Acrylat, 20 g Styrol, 20 g Glycidylmethacrylat, 1 g Azobisisobutyronitril und 100 g Butanon 16 Stunden auf 65°C.

Die Oberfläche weist für Wasser einen statistischen Randwinkel von $> 150^\circ$ auf. Bei einer Neigung der Oberfläche um $< 10^\circ$ rollt ein Wassertropfen des Volumens $10 \mu\text{l}$ ab.

Beispiel 5

Bei diesem Beispiel wurde eine 2 mm dicke Titanplatte genau wie in Beispiel 1 mit einem Korund enthaltenden Fluidstrahl aufgerauht.

Das so behandelte Platte wurde 5 Stunden lang bei pH 7 in eine 1 Gew.-%ige Lösung aus Fluowet PL80 (Mischung aus perfluorierten Phosphonaten und Phosphinaten) der Firma Clariant getaucht und anschließend mit Wasser gespült und bei 60°C getrocknet.

Die Oberfläche weist für Wasser einen statischen Randwinkel von $> 160^\circ$ auf. Bei einer Neigung der Oberfläche um $< 3^\circ$ rollt ein Wassertropfen des Volumens $10 \mu\text{l}$ ab.

Beispiel 6

Bei diesem Beispiel wurde eine 2 mm dicke Stahlplatte aus V4A-Stahl genau wie in Beispiel 1 mit einem Korund enthaltenden Fluidstrahl aufgerauht.

Das so behandelte Platte wurde 5 Stunden lang bei pH 7 in eine 1 Gew.-%ige Lösung aus Fluowet PL80 der Firma Clariant getaucht und anschließend mit Wasser gespült und bei 60°C getrocknet.

Die Oberfläche weist für Wasser einen statischen Randwinkel von $> 160^\circ$ auf. Bei einer Neigung der Oberfläche um $< 5^\circ$ rollt ein Wassertropfen des Volumens $10 \mu\text{l}$ ab.

Beispiel 7

Bei diesem Beispiel wurde eine 2 mm dicke Titanplatte genau wie in Beispiel 1 mit einem Korund enthaltenden Fluidstrahl aufgeraut.

Das so behandelte Platte wurde 5 Stunden lang bei pH 7 in eine 1 Gew.-%ige Lösung aus Hoe S2746 (Mischung aus perfluorierten Phosphonaten und Phosphinaten) der Firma Clariant getaucht und anschließend mit Wasser gespült und bei 60°C getrocknet.

Die Oberfläche weist für Wasser einen statischen Randwinkel von $> 160^\circ$ auf. Bei einer Neigung der Oberfläche um $< 5^\circ$ rollt ein Wassertropfen des Volumens 10 μl ab.

Beispiel 8

Bei diesem Beispiel wurde eine 2 mm dicke Titanplatte genau wie in Beispiel 1 behandelt. Auch bei diesem Beispiel weist die Oberfläche für Wasser einen statischen Randwinkel von $> 160^\circ$ auf. Bei einer Neigung der Oberfläche um $< 3^\circ$ rollt ein Wassertropfen des Volumens 10 μl ab.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer ultraphoben Oberfläche auf Metall, Glas, Keramik oder Kunststoff oder einem Verbund aus Metall und Kunststoff als Trägermaterial, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche des Trägermaterials mit einem feste Strahlmittel enthaltenden Fluidstrahl intensiv über einen längeren Zeitraum aufgerauht wird, wobei das Strahlmittel eine Korngröße $< 200 \mu\text{m}$ aufweist, gegebenenfalls mit einer Haftvermittlerschicht beschichtet und anschließend mit einem hydrophoben, insbesondere einem oleophoben Überzug versehen wird.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Strahlmittel eine Korngröße $< 130 \mu\text{m}$, aufweist.
3. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Strahlmittel ein Metalloxid, vorzugsweise Korund, besonders bevorzugt rohes Korund mit scharfkantigen Partikeln ist.
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägermaterial mit einem Fluidstrahl bei einem Strahldruck von 3 bis 7 bar und bei einem Abstand vom Düsenkopf zur Oberfläche von 1 bis 3 cm aufgerauht wird.
5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Behandlungsdauer des Aufrauhs etwa von 0,1 bis 10 min / cm^2 beträgt.
6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche nach dem Aufrauh mit einer dünnen Edelmetallschicht als Haftvermittlerschicht, bevorzugt einer Goldschicht, überzogen wird, insbesondere durch Niederschlagen einer 10 bis 100 nm dicken Schicht.

7. Ultraphobe Oberfläche erhalten durch ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6.
8. Werkstoff oder Baustoff aufweisend eine ultraphobe Oberfläche gemäß Anspruch 7.
9. Verwendung der ultraphoben Oberfläche gemäß Anspruch 7 zur reibungsvermindernden Auskleidung von Fahrzeugkarosserien, Flugzeug- oder Schiffsrümpfen.
10. Verwendung der ultraphoben Oberfläche gemäß Anspruch 7 als selbstreinigende Beschichtung oder Beplankung von Bauten. Dächern, Fenstern, keramischem Baumaterial, z.B. für Sanitäranlagen, Haushaltsgeräte.
11. Verwendung der ultraphoben Oberfläche gemäß Anspruch 7 als rostschützende Beschichtung von Metallgegenständen.
12. Verwendung der ultraphoben Oberfläche gemäß Anspruch 7 als Deckschicht von transparenten Scheiben, insbesondere Glas- oder Kunststoffscheiben, insbesondere für Solarzellen, Fahrzeuge oder Gewächshäuser.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 99/10112

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B05D5/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B05D C03C C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 87 06927 A (UNIV UTRECHT) 19 November 1987 (1987-11-19) claims 1,12 page 2, line 23 - line 24	1-5,7-12 6
X A	US 5 462 769 A (TSAI TUNG-HUNG) 31 October 1995 (1995-10-31) claims column 2, line 38 - line 49	1-5,7-12 6
X A	US 5 827 567 A (MOLITOR JOHN PETER) 27 October 1998 (1998-10-27) claim 8	1-5,7,8 6,11

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 March 2000

Date of mailing of the international search report

30/03/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rosenberger, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/10112

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 8706927 A	19-11-1987	NL 8601225 A	01-12-1987
US 5462769 A	31-10-1995	US 5411771 A	02-05-1995
		GB 2277466 A	02-11-1994
		US 5455102 A	03-10-1995
US 5827567 A	27-10-1998	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. n. des Abdruckzeichens

PCT/EP 99/10112

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B05D05/08

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 B05D C03C C04B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X A	WO 87 06927 A (UNIV UTRECHT) 19. November 1987 (1987-11-19) Ansprüche 1,12 Seite 2, Zeile 23 - Zeile 24	1-5,7-12 6
X A	US 5 462 769 A (TSAI TUNG-HUNG) 31. Oktober 1995 (1995-10-31) Ansprüche Spalte 2, Zeile 38 - Zeile 49	1-5,7-12 6
X A	US 5 827 567 A (MOLITOR JOHN PETER) 27. Oktober 1998 (1998-10-27) Anspruch 8	1-5,7,8 6,11

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

23. März 2000

Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts

30/03/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Rosenberger, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/10112

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 8706927	A	19-11-1987	NL	8601225 A	01-12-1987
US 5462769	A	31-10-1995	US	5411771 A	02-05-1995
			GB	2277466 A	02-11-1994
			US	5455102 A	03-10-1995
US 5827567	A	27-10-1998	KEINE		

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts Le A 33 449-WO BW	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 99/ 10112	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 20/12/1999	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 24/12/1998
Anmelder BAYER AKTIENGESELLSCHAFT et al.		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 2 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der Zeichnungen ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. _____

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☒ keine der Abb.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 B05D5/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B05D C03C C04B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X A	WO 87 06927 A (UNIV UTRECHT) 19. November 1987 (1987-11-19) Ansprüche 1,12 Seite 2, Zeile 23 - Zeile 24 ----	1-5,7-12 6
X A	US 5 462 769 A (TSAI TUNG-HUNG) 31. Oktober 1995 (1995-10-31) Ansprüche Spalte 2, Zeile 38 - Zeile 49 ----	1-5,7-12 6
X A	US 5 827 567 A (MOLITOR JOHN PETER) 27. Oktober 1998 (1998-10-27) Anspruch 8 -----	1-5,7,8 6,11

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

23. März 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

30/03/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rosenberger, J

THIS PAGE BLANK (USP 10)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/10112

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 8706927	A	19-11-1987	NL 8601225 A	01-12-1987
US 5462769	A	31-10-1995	US 5411771 A	02-05-1995
			GB 2277466 A	02-11-1994
			US 5455102 A	03-10-1995
US 5827567	A	27-10-1998	NONE	

THIS PAGE BLANK (USPTO)

5060
Translation
09/857210

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

10

Applicant's or agent's file reference Le A 33 449-WO BW	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP99/10112	International filing date (day/month/year) 20 December 1999 (20.12.99)	Priority date (day/month/year) 24 December 1998 (24.12.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC B05D 5/08		
Applicant SUNYX SURFACE NANOTECHNOLOGIES GMBH		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 6 sheets, including this cover sheet.

☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of _____ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☒ Certain defects in the international application
- VIII ☒ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 07 June 2000 (07.06.00)	Date of completion of this report 22 March 2001 (22.03.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP99/10112

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

- ☐ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1-18, as originally filed,
 pages _____, filed with the demand,
 pages _____, filed with the letter of _____,
 pages _____, filed with the letter of _____.
- ☒ the claims, Nos. 1-12, as originally filed,
 Nos. _____, as amended under Article 19,
 Nos. _____, filed with the demand,
 Nos. _____, filed with the letter of _____,
 Nos. _____, filed with the letter of _____.
- ☐ the drawings, sheets/fig _____, as originally filed,
 sheets/fig _____, filed with the demand,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 99/10112

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

This report makes reference to the following documents:

D1: WO-A-87/06927

D2: US-A-5 462 769.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/EP 99/10112

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	5-6, 8-9, 11-12	YES
	Claims	1-4, 7, 10	NO
Inventive step (IS)	Claims	8-9, 11-12	YES
	Claims	5-6	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-12	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

Independent method Claim 1:

Claim 1 is not novel (PCT Article 33(2)) for the following reasons.

D1 discloses a method for producing an easy-to-clean, anti-adhesive surface on glass (see page 1, lines 2-3) by roughening the surface of the substrate material using a jet of fluid containing a solid abrasive (see Claim 1) having a grain size of less than 200 μm (see page 2, line 24), then providing the surface with a PTFE coating (see page 1, lines 11-13). This coating is regarded as hydrophobic and oleophobic within the meaning of the present Claim 1.

D1 therefore contains all the features of Claim 1, in combination.

D2 also entirely anticipates the teaching of independent Claim 1 (see the abstract).

Dependent Claims 2-6:

- Claim 2 is also anticipated by D1 (see page 2, line 24).

THIS PAGE BLANK (USPTO)

- Claims 3 and 4 are anticipated by D2 (column 2, lines 40-44).
- Claims 5 and 6 concern the processing time and the application of a layer made of precious metals as bonding agents. The selection of these features lies within the scope of a person skilled in the art, according to the circumstances. They therefore do not involve an inventive step (PCT Article 33(3)).

Independent product Claim 7:

D1 and D2 already disclosed the surface described in independent Claim 7. The subject matter of this claim is therefore not novel.

Independent product Claim 8:

D1 and D2 do not prompt a person skilled in the art to produce a material or building material having the thus produced ultraphobic surface. The subject matter of Claim 8 therefore meets the requirements of PCT Article 33(2) and (3).

Independent use Claims 9 and 11-12:

D1 and D2 do not prompt a person skilled in the art to use the thus produced ultraphobic surface as an anti-friction lining, antirust coating or covering layer for transparent panes.

The subject matter of these claims therefore meets the requirements of PCT Article 33(2) and (3).

Independent use Claim 10:

D1 and D2 also anticipate Claim 10 (see e.g. D1, page 1, lines 11-13).

THIS PAGE BLANK (USP16)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 99/10112

Industrial applicability

The claimed subject matter is obviously industrially applicable (PCT Article 33(4)).

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/EP 99/10112

VII. Certain defects in the international application

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

Contrary to PCT Rule 5.1(a)(ii), the description does not cite documents D1 and D2 and does not indicate the relevant prior art disclosed therein.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

1. Claim 1 is not clear (PCT Article 6), since the expressions "intensively" and "over a longer period of time" are not suitable for unequivocally indicating an intensity value range or period of time (see PCT Guidelines, Chapter III, 4.5).
2. Claims 9-12 do not meet the requirements of PCT Article 6 because they are not concise. The fact that the application contains four independent use claims makes it unreasonably difficult for third parties to determine the scope of protection (see PCT Guidelines, Chapter III, 5.1). In the present case, it would be appropriate for the use Claims 9-12 to be dependent on Claim 7.
3. Contrary to the PCT Guidelines, Chapter III, 4.4, Claim 7 refers to the method as per Claim 1 but does not contain any explicit features characterising the subject matter of the application.

Consequently, Claim 7 should have explicitly included and sufficiently defined all the features which are essential for the invention.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM
GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

REC'D 26 MAR 2001

WIPO PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

T 16

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts Le A 33 449-WO BW	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/10112	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 20/12/1999	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 24/12/1998
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK B05D5/08		
Anmelder BAYER AKTIENGESELLSCHAFT et al.		

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.



2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 6 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.

☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☒ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☒ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 07/06/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 22.03.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Wich, R Tel. Nr. +49 89 2399 7517 

THIS PAGE BLANK (USPTO)

I. Grundlage des Berichts

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten.*):

Beschreibung, Seiten:

1-18 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-12 ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:
- ☐ Zeichnungen, Blatt:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	5-6, 8-9, 11-12
	Nein: Ansprüche	1-4, 7, 10
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	8-9, 11-12
	Nein: Ansprüche	5-6
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-12
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen
siehe Beiblatt

VII. Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

Es wurde festgestellt, daß die internationale Anmeldung nach Form oder Inhalt folgende Mängel aufweist:
siehe Beiblatt

VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:
siehe Beiblatt

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Zu Punkt I

Es wird auf die folgenden Dokumente verwiesen:

D1: WO-A-87 06927

D2: US-A-5 462 769

Zu Punkt V

Unabhängiger Verfahrensanspruch 1 :

Anspruch 1 ist aus folgenden Gründen nicht neu gemäß Artikel 33(2) PCT:

Die Druckschrift D1 offenbart ein Verfahren zur Herstellung einer leicht reinigbaren Antihaft-Oberfläche auf Glas (siehe Seite 1, Zeilen 2-3), wobei die Oberfläche des Trägermaterials mit einem feste Strahlmittel enthaltenen Fluidstrahl aufgeraut wird (siehe Anspruch 1), wobei das Strahlmittel eine Korngröße $< 200 \mu\text{m}$ aufweist (siehe Seite 2, Zeile 24), und die Oberfläche anschließend mit einem Überzug aus PTFE versehen wird (siehe Seite 1, Zeilen 11-13). Dieser Überzug wird als hydrophob und oleophob im Sinne des vorliegenden Anspruchs 1 erachtet.

Damit beinhaltet D1 alle Merkmale von Anspruch 1 in Kombination.

Auch die Druckschrift D2 nimmt die Lehre des unabhängigen Anspruchs 1 vollständig vorweg (siehe Zusammenfassung).

Abhängige Ansprüche 2-6 :

- Anspruch 2 wird von D1 ebenfalls neuheitsschädlich vorweggenommen (siehe Seite 2, Zeile 24).
- D2 steht der Neuheit der Ansprüche 3 und 4 entgegen (Spalte 2, Zeilen 40-44).
- Die Ansprüche 5 und 6 enthalten mit der Behandlungsdauer sowie dem Auftragen einer Haftvermittlerschicht aus Edelmetall Merkmale, deren Auswahl im Ermessen des Fachmanns, abhängig von den jeweiligen Anforderungen liegt. Sie beruhen daher nicht auf einer erfinderischen Tätigkeit im Sinne von Artikel 33(3) PCT.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Unabhängiger Produktanspruch 7 :

Die im unabhängigen Anspruch 7 beschriebene Oberfläche wird bereits in den Druckschriften D1 und D2 offenbart. Sein Gegenstand ist daher nicht neu.

Unabhängiger Produktanspruch 8 :

Aus den Druckschriften D1 und D2 ist für den Fachmann kein Hinweis zu entnehmen, einen Werk- oder Baustoff mit der erhaltenen ultraphoben Oberfläche herzustellen. Der Gegenstand von Anspruch 8 erfüllt daher die Erfordernisse der Artikel 33(2) und (3) PCT.

Unabhängige Verwendungsansprüche 9 und 11-12 :

Aus den Druckschriften D1 und D2 ist für den Fachmann kein Hinweis zu entnehmen, die erhaltene ultraphobe Oberfläche als reibungsvermindernde Auskleidung, rostschützende Beschichtung oder Deckschicht von transparenten Scheiben zu verwenden.

Der Gegenstand dieser Ansprüche erfüllt daher die Erfordernisse der Artikel 33(2) und (3) PCT.

Unabhängiger Verwendungsanspruch 10 :

Die Druckschriften D1 und D2 sind ebenfalls neuheitsschädlich für Anspruch 10 (siehe z.B. D1, Seite 1, Zeile 11-13).

Industrielle Anwendbarkeit

Der Gegenstand der Ansprüche ist auch offensichtlich gewerblich anwendbar im Sinne von Artikel 33(4) PCT.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Zu Punkt VII

Im Widerspruch zu den Erfordernissen der Regel 5.1 a) ii) PCT werden in der Beschreibung weder der in den Dokumenten D1 und D2 offenbarte einschlägige Stand der Technik noch diese Dokumente angegeben.

Zu Punkt VIII

- 1 Anspruch 1 ist nicht klar gefaßt (Artikel 6 PCT), da die Begriffe "intensiv" sowie "über einen längeren Zeitraum" aus sich heraus keine eindeutige Bestimmung der Wertebereiche der Intensität bzw. Dauer zulassen (siehe die PCT Richtlinien, III-4.5).
- 2 Die Ansprüche 9-12 erfüllen nicht die Erfordernisse von Artikel 6 PCT, da sie nicht knapp gefaßt sind. Durch die Tatsache, daß es sich um vier unabhängige Verwendungsansprüche handelt, wird Dritten die Feststellung des Schutzzumfangs in unzumutbarer Weise erschwert (siehe die PCT Richtlinien, III-5.1).
Im vorliegenden Fall erscheint eine von Anspruch 7 abhängige Form der unabhängigen Verwendungsansprüche 9-12 sinnvoll.
- 3 Anspruch 7 enthält zwar einen Rückbezug auf das Verfahren von Anspruch 1, jedoch keine ausdrücklichen, den Gegenstand der Anmeldung kennzeichnenden Merkmale, wie in den PCT Richtlinien, III-4.4. gefordert.
Alle wesentlichen Merkmale für die Erfindung hätten daher mit ausreichender Definition explizit in Anspruch 7 aufgenommen werden sollen.

THIS PAGE BLANK (USPTO)